

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

542 345

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. August 2004 (05.08.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/065396 A2**

- (51) Internationale Patentklassifikation: C07F
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/000537
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Januar 2004 (22.01.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
103 02 626.6 23. Januar 2003 (23.01.2003) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, 67269 Grünstadt (DE). KARL, Ulrich [DE/DE]; Grünerstr. 7, 67061 Ludwigshafen (DE). DÖRING, Georg, Josef [DE/DE]; B 1,6, 68159 Mannheim (DE). WITTELER, Helmut [DE/DE]; Im Höhnhausen 16, 67157 Wachenheim (DE). NÖRENBERG, Ralf [DE/DE]; Turnierstr. 45, 55218 Ingelheim (DE).
- (74) Anwalt: REITSTÖTTER - KINZEBACH; Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/065396 A2

(54) Title: PHOSPHORIC ESTERS OF POLYISOBUTENE-SUBSTITUTED AROMATIC HYDROXY COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: PHOSPHORSÄUREESTER VON POLYISOBUTEN-SUBSTITUIERTEN AROMATISCHEN HYDROXY-VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to phosphoric esters of polyisobutene-substituted aromatic hydroxy compounds, to a method for the production thereof and to their use.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphorsäureester von Polyisobuten-substituierten aromatischen Hydroxyverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

Phosphorsäureester von Polyisobuten-substituierten aromatischen Hydroxyverbindungen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Phosphorsäureester von Polyisobuten-substituierten aromatischen Hydroxyverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

10

Amphiphile Polyalkenylderivate, die zur Modifikation der Oberflächeneigenschaften bzw. des Grenzflächenverhaltens z.B. als Korrosionsinhibitoren, Reibungsminderer, Emulgatoren oder Dispergatoren verwendet werden, sind bekannt.

15

So beschreibt die internationale Patentanmeldung PCT/EP 02/09608 eine Polymerzusammensetzung, die zum einen eine Polyisobuten-haltige Komponente und zum anderen ein davon verschiedenes Polymer enthält. Die Polyisobuten-haltige Komponente kann unter derivatisierten Polyisobutenen ausgewählt sein. Bei diesen Derivaten handelt es sich beispielsweise um epoxidierte, hydroformylierte, hydroxylierte, halogenierte, silylierte oder mit Thiogruppen oder Sulfonsäuregruppen funktionalisierte Polyisobutene. Diese Zusammensetzungen sollen gute mechanische Eigenschaften und/oder gute Grenzflächeneigenschaften aufweisen.

Die US 4,578,178 beschreibt die Verwendung von Polyalkenylthiophosphonsäuren bzw. derer Ester zur Verhinderung der Bildung von Ablagerungen in Erdöl oder petrochemischen Produkten.

30

Die US 4,031,017 beschreibt Polyisobuten-substituierte Mannich-Addukte, in denen der Polyisobutenrest phosphosulfuriert ist. Die Verbindungen werden als Antioxidantien und Detergenzien in Schmierstoffen eingesetzt.

35

Die US 4,778,480 beschreibt Polyalkenyl-substituierte Thiophosphonsäuren, die zur Farbstabilisierung in Diesel-Kraftstoffen eingesetzt werden.

40

Die US 4,244,828 beschreibt eine Polyalkenylthiophosphonsäure bzw. ein Polyalkenylphosphonsäurethioester als Zwischenprodukt. Dessen Umsetzungsprodukt wird in Schmierstoffzusammensetzungen eingesetzt.

45

## 2

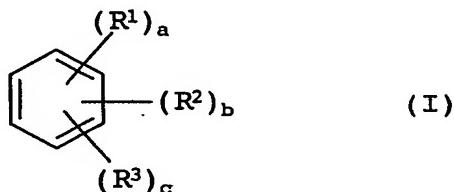
Nachteilig bei den schwefelhaltigen Phosphonsäuren der vier genannten US-Dokumente ist ihr Geruch und ihre Farbe, die sie für bestimmte Anwendungen ungeeignet erscheinen lassen. Weiterhin ist die Lagerstabilität und die Wirksamkeit dieser Verbindungsklasse nicht befriedigend. Insbesondere der Einsatz solcher schwefelhaltigen Produkte in Brennstoffölzusammensetzungen, wie Diesel-, Otto-Kraftstoffen und Heizöl, ist angesichts der Verbrennungsprodukte des enthaltenen Schwefels, insbesondere Schwefeldioxid, aus umweltpolitischen Gründen undenkbar.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue amphiphile Poly-alkenylderivate mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Diese sollten insbesondere geruchslos und möglichst farblos sein, eine ausreichende Lagerstabilität aufweisen und/oder gute oberflächenaktive Eigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Phosphorsäureester der Formel I

20



25

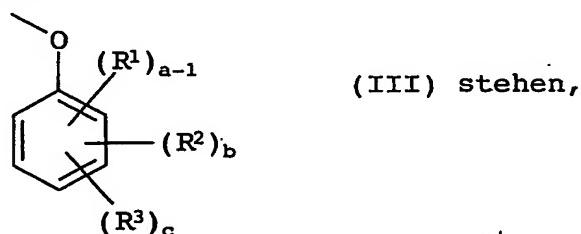
worin

jedes R<sup>1</sup> unabhängig für eine Gruppe —O—P(=O)(R<sup>4</sup>)(R<sup>5</sup>) (II) steht,

30

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Halogen, OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup>, NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>

35 oder für eine Gruppe



40

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4000</sub>-Alkyl, das durch wenigstens eine Gruppierung, die ausgewählt ist unter O, S und NR<sup>8</sup>, unterbrochen ist, stehen, wobei R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 45 Ring bilden können, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> weiterhin für Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen; und

R<sup>8</sup> wie R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> definiert ist;

R<sup>2</sup> für einen Polyisobutenrest steht;

5 jedes R<sup>3</sup> unabhängig für OH, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoxy oder Halogen steht;

a und b unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 3 stehen und

10

c für eine Zahl von 0 bis 4 steht,

wobei die Summe aus a, b und c 2 bis 6 beträgt

15 und Salze davon.

In bevorzugten Phosphorsäureestern I stehen weder R<sup>4</sup> noch R<sup>5</sup> für einen Rest SR<sup>6</sup>. Besonders bevorzugt sind Phosphorsäureester I, in denen außerdem auch keiner der Reste R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> oder III Schwefel ent-  
20 hält. Dies gilt insbesondere, wenn der erfindungsgemäße Phosphorsäureester in Kraftstoffzusammensetzungen eingesetzt werden soll.

Sollen die erfindungsgemäßen Phosphorsäureester I hingegen in Schmierstoffzusammensetzungen oder zum Korrosionsschutz einge-  
25 setzt werden, sind auch Phosphorsäureester I mit schwefelhaltigen Resten R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl für eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl,  
30 Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octade-  
cyl, Nonadecyl oder Eicosyl sowie deren Stellungsisomere.

C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl steht darüberhinaus für Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl  
35 und Tetracosyl sowie deren Stellungsisomere. Der Alkylrest ist gegebenenfalls durch wenigstens eine Gruppe, die ausgewählt ist unter Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>9</sup>, SR<sup>9</sup> und NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, wobei R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen, substituiert. Der Alkylrest ist vorzugsweise nicht durch einen Rest SR<sup>9</sup>  
40 substituiert. Dies gilt insbesondere, wenn der erfindungsgemäße Phosphorsäureester in Kraftstoffzusammensetzungen eingesetzt werden soll.

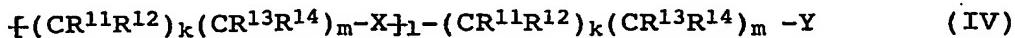
Auch der C<sub>2</sub>-C<sub>4000</sub>-Rest, der durch wenigstens eine Gruppierung O, S  
45 oder NR<sup>8</sup> unterbrochen ist, kann durch wenigstens eine Gruppe, die ausgewählt ist unter Cycloalkyl, Halogen, OR<sup>9</sup>, SR<sup>9</sup> und NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, substituiert sein. Der C<sub>2</sub>-C<sub>4000</sub>-Alkylrest ist vorzugsweise nicht

4

durch eine Gruppierung S unterbrochen und auch nicht durch einen Rest SR<sup>9</sup> substituiert. Dies gilt insbesondere, wenn der erfundungsgemäße Phosphorsäureester in Kraftstoffzusammensetzungen eingesetzt werden soll.

## 5

Der C<sub>2</sub>-C<sub>4000</sub>-Alkylrest steht vorzugsweise für einen Rest der Formel IV



## 10

worin R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen,

X für O, S oder NR<sup>15</sup> steht,

## 15

Y für H, OR<sup>16</sup>, SR<sup>16</sup> oder NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup> steht,

R<sup>15</sup> für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht,

20 R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen,

k für eine Zahl von 1 bis 6 steht,

m für eine Zahl von 0 bis 5 steht, wobei die Summe aus k und m 1  
25 bis 6 beträgt, und

l für eine Zahl von 1 bis 1000 steht.

Die Alkylengruppe (CR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>)<sub>k</sub>(CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>)<sub>m</sub> steht beispielsweise für  
30 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 2,3-Butylen  
oder 1,4-Butylen. Bevorzugt steht sie für 1,2-Ethylen oder  
1,2-Propylen, besonders bevorzugt für 1,2-Ethylen.

35 k und m stehen vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 3, speziell  
für 1.

Die Summe aus k und m steht vorzugsweise für eine Zahl von 2 bis  
4 und besonders bevorzugt für 2.

40 l steht vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 300, z.B. 1 bis 100,  
besonders bevorzugt von 1 bis 60, z.B. von 1 bis 40, insbesondere  
von 1 bis 10 und speziell von 1 bis 4.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl oder tert-Butyl; C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl darüberhinaus für Pentyl, Hexyl und deren Stellungsisomere.

5

Bilden zwei Alkylreste R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring, so steht dieser beispielsweise für einen Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinring.

10 Aryl steht vorzugsweise für gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphthyl. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy.

Aralkyl steht vorzugsweise für Benzyl oder 2-Phenylethyl.

15

Cycloalkyl steht vorzugsweise für C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl oder Cyclodecyl, und besonders bevorzugt für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl. Der Cycloalkylrest kann durch wenigstens eine Gruppierung, die ausgewählt ist unter O, S

20 und NR<sup>8</sup>, unterbrochen und/oder durch wenigstens eine Gruppe, die ausgewählt ist unter C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, Halogen, OR<sup>9</sup>, SR<sup>9</sup> und NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>, substituiert sein. Durch wenigstens eine Gruppierung O, S oder NR<sup>8</sup> unterbrochene Cycloalkyl steht beispielsweise für Pyrrolidyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydrothienyl, Oxazolidinyl, Piperidinyl,

25 Piperazinyl oder Morpholinyl, wobei der Cycloalkylrest selbstverständlich nicht über das Ring-Heteroatom an das Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom der Reste R<sup>4</sup> bzw. R<sup>5</sup> gebunden sein darf. Vorzugsweise ist der Cycloalkylrest nicht durch eine Gruppierung S unterbrochen und auch nicht durch einen Rest SR<sup>9</sup> substituiert. Dies gilt insbesondere, wenn der erfindungsgemäße Phosphorsäureester in Kraftstoffzusammensetzungen eingesetzt werden soll.

30 Halogen steht vorzugsweise für Cl oder Br und besonders bevorzugt für Cl.

In den Salzen des erfindungsgemäßen Polyisobutylene phosphorsäureesters stehen R<sup>4</sup> und/oder R<sup>5</sup> beispielsweise für einen Rest O-M<sup>n+1/n</sup> oder S-M<sup>n+1/n</sup>, wobei M für ein Kation steht.

40

Geeignete Kationen sind die Kationen von Alkalimetallen, wie Lithium, Natrium oder Kalium, von Erdalkalimetallen, wie Magnesium oder Calcium, und von Schwermetallen, wie Eisen, Zink oder Silber, des Weiteren Ammoniumkationen [NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>R<sup>d</sup>]<sup>+</sup>, worin R<sup>a</sup> bis R<sup>d</sup> unabhängig voneinander für H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, Aryl oder

## 6

Aralkyl stehen. Bevorzugte Kationen sind Alkali- und Erdalkalimetallkationen sowie Ammoniumkationen.

Im erfindungsgemäßen Phosphorsäureester der Formel I steht a vorzugsweise für 1 oder 2 und besonders bevorzugt für 1.

b steht vorzugsweise für 1 oder 2 und besonders bevorzugt für 1.

c steht vorzugsweise für 0 oder 1 und besonders bevorzugt für 0.

10

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für Halogen, OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> und besonders bevorzugt für Halogen, OR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>. Bevorzugt sind auch die Salze davon.

15

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls wie vorstehend definiert substituiert ist, oder für C<sub>2</sub>-C<sub>4000</sub>-Alkyl, das wie vorstehend definiert unterbrochen und gegebenenfalls durch wenigstens einen Rest OR<sup>9</sup>, SR<sup>9</sup> oder NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> substituiert ist.

20

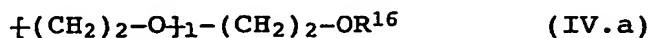
Besonders bevorzugt stehen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für H. Außerdem stehen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch wenigstens einen Rest OR<sup>9</sup>, SR<sup>9</sup> oder NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> substituiert ist. Des weiteren stehen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander besonders bevorzugt für C<sub>2</sub>-C<sub>4000</sub>-Alkyl der Formel IV.

25

Bevorzugte Reste der Formel IV sind solche, in denen X für O und Y für OR<sup>16</sup> stehen oder in welchen X für NR<sup>15</sup> und Y für NR<sup>16</sup>R<sup>17</sup> stehen, d. h. bei bevorzugten Resten der Formel IV handelt es sich um Polyether- oder Polyaminreste. Außerdem sind Reste der Formel IV bevorzugt, in welchen R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> für H stehen und R<sup>12</sup> sowie R<sup>14</sup> für H oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere für H oder Methyl und speziell für H stehen. Darüberhinaus stehen k und m vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 3, insbesondere für 1. Die Summe aus k und m beträgt vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2. l steht vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 100, besonders bevorzugt von 1 bis 60, insbesondere von 1 bis 10 und speziell von 1 bis 4.

30

Bevorzugte Polyetherreste sind solche der Formel IV.a



worin

45

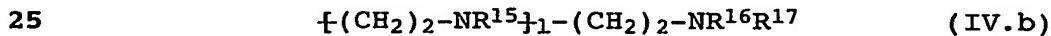
1 für eine Zahl von 1 bis 1000, vorzugsweise von 1 bis 600, besonders bevorzugt von 1 bis 40, insbesondere von 1 bis 10 und speziell von 1 bis 4 steht und

5 R<sup>16</sup> für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere für H, Methyl oder Ethyl, steht.

Bevorzugte Reste sind entsprechend Di-, Tri-, Tetra- oder Pentaethylenglykolreste und deren Monoether sowie Polyethylengly-  
 10 ketherreste mit bis zu 1000 Wiederholungseinheiten. Bevorzugte Polyethylenglykoletherreste sind solche mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M<sub>n</sub> von 280 bis 15000, z. B. von etwa 300, etwa 400, etwa 500, etwa 700, etwa 1000, etwa 1500, etwa 2000, etwa 3000, etwa 4000, etwa 5000, etwa 7000, etwa 8000, etwa 10000 oder  
 15 etwa 12000.

Außerdem sind als C<sub>2</sub>-C<sub>4000</sub>-Alkylreste Polyether-haltige Reste geeignet, die sich von Blockcopolymeren von Alkylenoxiden und Alkenen als Monomere ableiten. Geeignete Alkylenoxide sind beispiels-  
 20 weise Ethylenoxid und Propylenoxid. Geeignete Alkene sind beispielweise Ethylen, Propylen und Isobuten.

Bevorzugte Polyaminreste sind solche der Formel IV.b



worin

1 für eine Zahl von 1 bis 1000, vorzugsweise von 1 bis 100, besonders bevorzugt von 1 bis 10 und insbesondere von 1 bis 4 steht,  
 30

R<sup>15</sup> für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere für H oder Methyl und speziell für H steht und

35 R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere für H, Methyl oder Ethyl und speziell für H stehen.

Besonders bevorzugt stehen R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> für den gleichen Rest.

40 In bevorzugte Resten NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> stehen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> entweder für den gleichen Rest oder einer der Reste R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> steht für H, während der andere für einen von H verschiedenen Rest steht. Bevorzugte, von H verschiedene Reste sind dabei unsubstituiertes oder durch OR<sup>9</sup> oder NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder Reste der Formel VI.b.

Vorzugsweise stehen R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für OR<sup>6</sup>, wo-  
rin R<sup>6</sup> für H oder für einen Rest der Formel IV.a steht, worin l  
für 1 bis 4 steht und R<sup>16</sup> für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.

- 5 Der Polyisobutenrest R<sup>2</sup> im erfindungsgemäßen Phosphorsäureester I  
besitzt vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M<sub>n</sub> von  
100 bis 1000000, besonders bevorzugt von 100 bis 100000, stärker  
bevorzugt von 200 bis 60000 und insbesondere von 200 bis 50000.  
Die Wahl von Polyisobutenresten mit bestimmten Molekulargewichten  
10 richtet sich nach Anwendungsmedium und Anwendungszweck des jewei-  
ligen erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters I und wird vom Fach-  
mann im Einzelfall bestimmt.

Amphiphile Substanzen bestehen in der Regel aus einer polaren  
15 Kopfgruppe und einem lipophilen Schwanz. Bei gegebener Kopfgruppe  
(bei den erfindungsgemäßen Phosphorsäureestern entspricht dies im  
Wesentlichen dem Rest R<sup>1</sup>) wird die Lipophilie der Verbindungen im  
Wesentlichen von der Schwanzgruppe (in I entspricht dies im We-  
sentlichen dem Rest R<sup>2</sup>) bestimmt. Das Molekulargewicht dieser  
20 Gruppe korreliert im Allgemeinen mit dem HLB-Wert (Hydrophilic  
Lipophilic Balance) der Verbindung und bestimmt so deren Eignung  
für spezielle Anwendungen zur Oberflächenmodifikation. Der HLB-  
Wert ist ein Maß für die Wasser- bzw. Öllöslichkeit von oberflä-  
chenaktiven Substanzen und für die Stabilität von Emulsionen.  
25 Allgemein sind Substanzen mit einem HLB-Wert von 3 bis 8 zur Ver-  
wendung in W/O-Emulsionen geeignet, solche mit einem HLB-Wert von  
8,5 bis 11 in W/O-Mikroemulsionen, solche mit einem HLB-Wert von  
7 bis 9 als Netzmittel, solche mit einem HLB-Wert von 8 bis 18 in  
O/W-Emulsionen, solche mit einem HLB-Wert von 13 bis 15 als De-  
30 tergenzien und solche mit einem HLB-Wert von 12 bis 18 als Lö-  
sungsvermittler geeignet (vgl. Römpf Chemie-Lexikon, 9. Auflage,  
G. Thieme Verlag, S. 1812 und darin zitierte Literatur).

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters zur Hy-  
35 drophilmodifikation von unpolaren Oberflächen, wie Polystyrol,  
Polypropylen oder Polyethylen unterliegt keinen strengen Anforde-  
rungen an den HLB-Wert, so dass hier Polyisobutenreste R<sup>2</sup> mit ei-  
nem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 50000 geeignet  
sind. Soll der erfindungsgemäße Phosphorsäureester I als Deter-  
40 genz oder Dispergator in Kraftstoff- und Schmierstoffzusammenset-  
zungen eingesetzt werden, so sind engere HLB-Bereiche einzuhalten  
und entsprechend sind Polyisobutenreste R<sup>2</sup> mit einem zahlenmittle-  
ren Molekulargewicht von 100 bis 3000 geeignet. Auch bei der Ver-  
wendung des erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters I zu Lipophil-  
45 modifikation und/oder zum Korrosionsschutz von polaren Oberflä-  
chen, wie Metall, Glas und Mineralien, sind Polyisobutenreste mit  
einem M<sub>n</sub> von 100 bis 3000 geeignet. Dieser Molekulargewichtsbereich

eignet sich auch für ihre Verwendung als Emulgator, beispielsweise in W/O-Emulsionen, O/W-Emulsionen oder Mikroemulsionen.

Außerdem korreliert das Molekulargewicht der Schwanzgruppe bei 5 gegebener Kopfgruppe in der Regel mit der Viskosität. Im Allgemeinen bedingt ein höheres Molekulargewicht eines Polymers innerhalb einer polymerhomologen Reihe eine höhere Viskosität der Lösung, die ihn enthält (vgl. Römpf Chemie-Lexikon, 9. Auflage, G. Thieme Verlag, S. 4939 und darin zitierte Literatur). Entsprechend wählt man für Anwendungen, bei denen eine leichte Mischbarkeit oder Verarbeitbarkeit des erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters I mit dem Anwendungsmedium erwünscht ist und damit eine niedrige Viskosität, beispielsweise bei bestimmten Verwendungen des erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters I im Druckereibereich, 10 in Schmierstoffzusammensetzungen, als Kunststoffadditiv oder in Monolayern zur Oberflächenmodifikation des beschichteten Materials, Polyisobutenreste mit eher niedrigen Molekulargewichten, insbesondere mit einem  $M_n$  von 100 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000. Ist eine mittlere Viskosität erwünscht, beispielsweise 15 bei bestimmten Verwendungen des erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters I zur Stabilisierung von Emulsionen und Dispersionen oder zur Oberflächenmodifikation von basischem anorganischem Material, wie Gips, Zement oder Calciumcarbonat, so wählt man insbesondere Polyisobutenrest mit einem  $M_n$  von 500 bis 60000, vorzugsweise von 20 > 1000 bis 50000, z. B. > 1000 bis 10000, aus. Sind hohe Viskositäten des Anwendungsmediums erwünscht, so sind insbesondere Polyisobutenreste mit einem  $M_n$  von 2300 bis 1000000, vorzugsweise von 25 > 10000 bis 100000 geeignet sind. Bezuglich weiterer Merkmale von geeigneten und bevorzugten Polyisobutenresten wird auf die nachstehenden Ausführungen verwiesen.

Weiterhin steht  $R^2$  vorzugsweise für einen Rest, der sich von so genannten "reaktiven" Polyisobutenen ableitet, die sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch den Gehalt an terminal 35 angeordneten Doppelbindungen unterscheiden. Reaktive Polyisobutene unterscheiden sich von niedrigreaktiven dadurch, dass sie wenigstens 50 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtanzahl an Polyisobuten-Makromolekülen, terminal angeordnete Doppelbindungen enthalten. Besonders bevorzugte Reste  $R^2$  leiten sich von reaktiven Poly-40 isobutenen mit wenigstens 60 Mol.-% und insbesondere mit wenigstens 80 Mol.-%, bezogen auf die Gesamtanzahl an Polyisobuten-Makromolekülen, terminal angeordneten Doppelbindungen ab. Bei den terminal angeordneten Doppelbindungen kann es sich sowohl um Vinyldoppelbindungen  $[-CH=C(CH_3)_2]$  ( $\beta$ -Olefin) als auch um Vinyliden-45 Doppelbindungen  $[-CH-C(=CH_2)-CH_3]$  ( $\alpha$ -Olefin) handeln. Außerdem leitet sich der Rest  $R^2$  vorzugsweise von solchen Polyisobutenen ab, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Poly-

## 10

mergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Weiterhin leitet sich der Polyisobutenrest von 5 Polyisobutenen mit einem Polydispersitätsindex (PDI) von vorzugsweise 1,05 bis 10 ab. Unter Polydispersität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Molekulargewicht  $M_w$  und zahlenmittlerem Molekulargewicht  $M_n$  ( $PDI = M_w/M_n$ ). Die Wahl von Polyisobutenresten mit einem bestimmtem PDI wird vom Verwendungszweck des 10 erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters bestimmt und wird vom Fachmann entsprechend ausgewählt. Im allgemeinen korreliert der PDI-Wert einer Verbindung bzw. eines Restes bei gegebenem  $M_n$  mit deren Viskosität. Entsprechend wählt man für Anwendungen, in denen eine leichte Mischbarkeit oder Verarbeitbarkeit mit dem Anwendungsmedium 15 und damit eine geringe Viskosität gefordert ist, einem Polyisobutenrest mit einem PDI von vorzugsweise  $\leq 3,0$ . Für Oberflächenmodifikationen in Form von Beschichtungen ist hingegen häufig eine höhere Viskosität erwünscht, sodass in diesem Fall Polyisobutenreste mit einem PDI im Bereich von 1,5 bis 10 bevorzugt 20 sind. Phosphorsäureester mit einer engen Molekulargewichtsverteilung (PDI etwa 1,05 bis etwa 2,0) des Polyisobutenrestes sind beispielsweise zur Verwendung des erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters I als Detergenz oder Dispergator in Kraftstoff- und Schmierstoffzusammensetzungen, als Additiv in Drucksystemen, in 25 Polymeren oder in Monolayern für die Hydrophobierung geeignet. Polyisobutenreste mit einer mittleren Molekulargewichtsverteilung (PDI etwa 1,6 bis etwa 2,5) sind beispielsweise zur Verwendung des erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters I in Emulsionen oder Dispersionen sowie zur Hydrophobierung von basischen Materialien, 30 wie Calciumcarbonat (z.B. in Form von Mörtel), Gips oder Zement geeignet, während solche mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung (PDI von etwa 2,1 bis etwa 10) für die Verwendung als Korrosionsinhibitoren oder ebenfalls zur Hydrophobierung von basischen Materialien geeignet sind. Sollen die erfindungsgemäßen 35 Phosphorsäureester I speziell in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen als Dispergatoren eingesetzt werden, so leitet sich  $R^2$  von Polyisobutenen mit einem PDI von vorzugsweise  $\leq 3,0$ , besonders bevorzugt  $\leq 1,9$ , insbesondere  $\leq 1,7$  und speziell  $\leq 1,5$ , ab.

40 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Phosphorsäureester der Formel I sind solche, in denen a und b für 1 stehen. Insbesondere ist dabei der Rest  $R^2$  in p-Position zu  $R^1$  angeordnet.

## 11

Der Rest R<sup>3</sup> steht vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und speziell für Methyl.

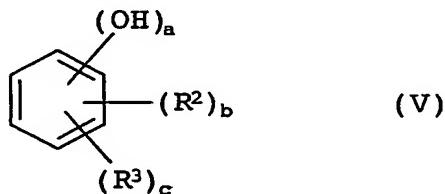
- 5 Insbesondere bei der Verwendung in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen sind Phosphorsäureester der Formel I bevorzugt, die keinen Schwefel enthalten, d.h. in denen weder R<sup>4</sup> noch R<sup>5</sup> für SR<sup>6</sup> stehen und in denen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> nicht für Reste stehen, die durch S unterbrochen und/oder durch eine schwefelhaltige Gruppe, z. B.
- 10 SR<sup>9</sup>, substituiert sind.

Der erfindungsgemäße Phosphorsäureester I ist nach üblichen Verfahren des Standes der Technik zur Herstellung von Phosphorsäureestern erhältlich. Solche Verfahren sind beispielsweise in 15 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band XII/2, Seiten 131 bis 586 (1964) sowie in Band E2, Seiten 487 bis 780 (1982) beschrieben. Hierauf und auf die darin zitierte Literatur wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Phosphorsäureesters der Formel I, bei dem man

- a) eine aromatische Hydroxyverbindung der Formel V

25



30

worin R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sowie a, b und c wie vorstehend definiert sind, mit einem Phosphoroxidhalogenid umsetzt und

35

- b) das Reaktionsprodukt aus Schritt a) anschließend gegebenenfalls mit Wasser, wenigstens einem Alkohol, wenigstens einem Thiol und/oder wenigstens einem Amin umsetzt.

- 40 Bevorzugte Phosphoroxidhalogenide sind Phosphoroxidchlorid (POCl<sub>3</sub>) und Phosphoroxidbromid (POBr<sub>3</sub>), wobei Phosphoroxidchlorid besonders bevorzugt ist.

Polyisobuten-substituierte aromatische Hydroxyverbindungen der 45 Formel V und ihre Herstellung sind beispielsweise aus der GB-A-1159368, US 4,429,099, WO 94/14739, aus J. Polym. Sci. A, 31, 1938 (1993), aus der WO 02/26840 und aus Kennedy, Guhaniyogi

## 12

und Percec, Polym. Bull. 8, 563 (1970) bekannt, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

So ist die Polyisobuten-substituierte aromatische Hydroxyverbindung der Formel V beispielsweise durch die Umsetzung (Alkylierung) einer mit c Resten R<sup>3</sup> substituierten aromatischen Hydroxyverbindung mit einem Polyisobuten erhältlich.

Für die Alkylierung bevorzugte aromatische Hydroxyverbindungen sind unsubstituiertes und ein- oder zweifach substituiertes Phenol sowie unsubstituierte und ein- oder zweifach substituierte Di- und Trihydroxybenzole. Vorzugsweise liegen in den Di- und Trihydroxyverbindungen die Hydroxygruppen nicht in o-Position zueinander vor. Besonders bevorzugt verwendet man Phenole. Als substituierte Phenole sind insbesondere einfache ortho-substituierte Phenole geeignet. Bevorzugte Substituenten sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, insbesondere Methyl und Ethyl. Besonders bevorzugt für Alkylierung mit Polyisobutenen sind unsubstituiertes Phenol und 2-Methylphenol. Geeignet sind jedoch auch gegebenenfalls substituierte Di- und Trihydroxybenzole.

Als Polyisobuten kann in die Alkylierungsreaktion jedes gängige und kommerziell erhältliche Polyisobuten eingesetzt werden.

Unter den Begriff "Polyisobuten" fallen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch oligomere Isobutene, wie dimeres, trimeres oder tetrameres Isobuten.

Unter Polyisobutenen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch alle durch kationische Polymerisation erhältlichen Polymerisate verstanden, die vorzugsweise wenigstens 60 Gew.-% Isobuten, besonders bevorzugt wenigstens 80 Gew.-%, stärker bevorzugt wenigstens 90 Gew.-% und insbesondere wenigstens 95 Gew.-% Isobuten einpolymerisiert enthalten. Daneben können die Polyisobutene weitere Butenisomere, wie 1- oder 2-Buten sowie davon verschiedene olefinisch ungesättigte Monomere, die mit Isobuten unter kationischen Polymerisationsbedingungen copolymerisierbar sind, einpolymerisiert enthalten.

Als Isobuten-Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyisobutenen, die als Edukte für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, eignen sich dementsprechend sowohl Isobuten selbst als auch isobutenthaltige C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C<sub>4</sub>-Raffinate, C<sub>4</sub>-Schnitte aus der Isobuten-Dehydrierung, C<sub>4</sub>-Schnitte aus Steamcrackern, FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalyzed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Besonders geeignete C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffströme enthalten in

der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm Butadien. Bei Einsatz von C<sub>4</sub>-Schnitten als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösungsmittels.

5

Als copolymerisierbare Monomere kommen Vinylaromaten wie Styrol und α-Methylstyrol, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylstyrole wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol, sowie 4-tert.-Butylstyrol, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethyl-10 penten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1 in Betracht. Als Comonomere kommen weiterhin Olefine in Betracht, die eine Silylgruppe aufweisen wie 1-Trimethoxysilyl-ethen, 1-(Trimethoxysilyl)propen, 1-(Trimethoxysilyl)-2-methylpropen-2, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]ethen, 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]propen, und 15 1-[Tri(methoxyethoxy)silyl]-2-methylpropen-2.

Geeignete Polyisobutene sind alle durch gängige kationische oder lebende kationische Polymerisation erhältlichen Polyisobutene. Bevorzugt sind jedoch so genannte "reaktive" Polyisobutene, die 20 vorstehend bereits beschrieben wurden.

Geeignete Polyisobutene sind beispielsweise die Glissopal-Marken der BASF-AG, so z. B. Glissopal 550, Glissopal 1000 und Glissopal 2300, sowie die Oppanol-Marken der BASF AG, wie Oppanol B10, B12 25 und B15.

Verfahren zur Herstellung von geeigneten Polyisobutenen sind bekannt, beispielsweise aus der DE-A 27 02 604, EP-A 145 235, EP-A 481 297, EP-A 671 419, EP-A 628 575, EP-A 807 641 und 30 WO 99/31151. Polyisobutene, die durch lebende kationische Polymerisation von Isobuten bzw. Isobuten-haltigen Monomerengemischen hergestellt werden, sind beispielsweise in US 4,946,899, US 4,327,201, US 5,169,914, EP-A 206 756, EP-A 265 053, WO 02/48216 und in J. P. Kennedy, B. Ivan, "Designed Polymers by 35 Carbocationic Macromolecular Engineering", Oxford University Press, New York 1991 beschrieben. Auf diese und andere Publikationen, die Polyisobutene beschreiben, wird hiermit in vollem Umfang Bezug genommen.

40 Je nach Polymerisationsverfahren beträgt der Polydispersitätsindex (PDI= M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) der erhaltenen Polyisobutene etwa 1,05 bis 10. Polymere aus der lebenden kationischen Polymerisation weisen in der Regel einen PDI von etwa 1,05 bis 2,0 auf. Die Molekulargewichtsverteilung der in dem erfindungsgemäß Verfahren eingesetzten Polyisobutene wirkt sich direkt auf die Molekulargewichtsverteilung des erfindungsgemäß Phosphorsäureesters aus. Wie schon ausgeführt, wählt man je nach Verwendungszweck des er-

findungsgemäßen Phosphorsäureesters Polyisobutene mit einer niedrigen, einer mittleren oder einer breiten Molekulargewichtsverteilung aus.

- 5 Die Alkylierung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Katalysators. Geeignete Alkylierungskatalysatoren sind beispielsweise Protonensäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und organische Sulfonsäuren, z. B. Trifluormethansulfonsäure, Lewisäuren, wie Aluminiumtrihalogenide, z. B. Aluminiumtrichlorid  
10 oder Aluminiumtribromid, Bortrihalogenide, z. B. Bortrifluorid und Bortrichlorid, Zinnhalogenide, z. B. Zinntetrachlorid, Titanhalogenide, z. B. Titanetetrabromid und Titanetetrachlorid; und Eisenhalogenide, z. B. Eisentrichlorid und Eisentribromid. Die Lewissäuren werden gegebenenfalls gemeinsam mit Lewisbasen, wie  
15 Alkohole, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanole, Phenole oder aliphatische oder aromatische Ether, beispielsweise Diethylether, Diisopropylether oder Anisol, eingesetzt. Bevorzugt sind Addukte von Bortrihalogeniden, insbesondere Bortrifluorid, in Kombination mit den zuvor genannten Lewisbasen. Besonders bevorzugt sind Bortrifluoridetherat und Bortrifluoridphenolat. Aus praktischen Gründen ist besonders letzteres geeignet, da es beim Einleiten von Bortrifluorid in das Phenol-haltige Reaktionsgemisch entsteht.

Das Alkylierungsprodukt kann anschließend roh oder vorzugsweise  
25 gereinigt in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Zur Aufreinigung kann das Reaktionsgemisch beispielsweise durch Extraktion mit Lösungsmitteln, vorzugsweise polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen oder Gemische davon, durch Strippen, d. h. durch Durchleiten von Wasserdampf oder gegebenenfalls Erhitzen von Gasen, z. B. Stickstoff, destillativ oder durch basische Ionenaustauscher, wie in der deutschen Patentanmeldung P 10060902.3 beschrieben, von überschüssigem Phenol und/ oder Katalysator befreit werden.

- 35 Die Umsetzung der aromatischen Hydroxyverbindung V mit einem Phosphoroxidhalogenid in Schritt a) erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines geeigneten Katalysators. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere Metallhalogenide, wie Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Aluminiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Eisen(III)chlorid und Zinkchlorid. Es ist auch möglich, Metalle und/oder Metalloxide, wie Magnesium, Calcium, Aluminium oder Magnesiumoxid, oder Alkalimetallphenolate, wie Natrium- oder Kaliumphenolat, einzusetzen. Diese reagieren in der Regel im Reaktionsmedium zu den entsprechenden Halogeniden.  
40 45 Reaktionsbeschleunigend wirkt sich auch Phosphorpentachlorid aus.

## 15

Die Wahl bevorzugter Katalysatoren ist davon abhängig, welches Reaktionsprodukt in der Umsetzung in Schritt a) bevorzugt erhalten werden soll. Hierauf wird nachfolgend näher eingegangen.

- 5 Der Katalysator wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Mol-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Hydroxyverbindung II, eingesetzt.

Alternativ oder ergänzend zur Verwendung der oben genannten Katalysatoren kann die Umsetzung in Schritt a) auch in Gegenwart eines tertiären Amins erfolgen. Geeignete tertiäre Amine sind beispielsweise aliphatische Amine, wie Triethylamin, Tripropylamin oder Ethyldiisopropylamin, aromatische Amine, wie N,N-Dimethylanilin, und heterocyclische Amine, wie Pyrrol, Pyridin, 15 2,6-Dimethylpyridin, 2,6-tert-Butylpyridin, Chinolin, DBU und DBN.

Das tertiäre Amin wird vorzugsweise in einer Menge von 50 bis 200 Mol-%, besonders bevorzugt von 90 bis 130 Mol-%, bezogen auf 20 die aromatische Hydroxyverbindung II, eingesetzt. Die Verwendung des tertiären Amins bei der Umsetzung in Schritt a) hängt davon ab, welches Reaktionsprodukt erhalten werden soll. Dies wird im Einzelnen nachstehend näher erläutert.

25 Die Reaktion erfolgt vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel. Geeignet sind aprotischen Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan oder Cyclooctan, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 30 Di- oder Trichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol oder Chlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether oder tert-Butylmethylether, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuren oder Dioxan, Ketone, wie Aceton oder Methylethylketon, Carbonsäurederivate, wie Ethylacetat, Methylacetat oder N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Gemische dieser Lösungsmittel. Bevorzugte Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Hexan, chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methylenchlorid und Chloroform, und aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere To- 35 luol.

Die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung in Schritt a) ist unter anderem davon abhängig, ob Lösungsmittel verwendet werden, ob die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators und/oder eines tertiären Amins erfolgt und wie reaktiv die eingesetzten Hydroxyverbindungen V sind. Allgemein ist die erforderliche Reaktionstemperatur bei einer Umsetzung, die ohne Lösungsmittel und insbesondere

ohne Katalysator und/oder tertiäres Amin erfolgt, höher als in Gegenwart davon. Erfolgt die Umsetzung in einem Lösungsmittel, so wird die Reaktionstemperatur auch vom Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels bestimmt. Vorzugsweise beträgt die Reaktionstemperatur 20 bis 160 °C, besonders bevorzugt 40 bis 110°C, insbesondere 60 bis 105°C und speziell 80 bis 100°C.

Die Reaktionszeit ist unter anderem von der Reaktionstemperatur, der Reaktivität der Reaktanden und der Ansatzgröße abhängig und wird vom Fachmann im Einzelfall bestimmt.

Das Molverhältnis, in welchem die aromatische Hydroxyverbindung V und das Phosphoroxidhalogenid geeigneterweise eingesetzt werden, hängt insbesondere davon ab, welche Umsetzungsprodukte in Schritt 15 a) erhalten werden sollen. Außerdem hängt es von der eingesetzten Hydroxyverbindung ab, insbesondere davon, ob es sich bei der Hydroxyverbindung V um ein einwertiges Phenol (a=1) oder um eine Di-(a=2) oder Trihydroxyverbindung (a=3) handelt.

Grundsätzlich sind bei der Verwendung von Phenolen (a=1) in Schritt a) drei Produkte erhältlich; nämlich ein Phosphorsäuremonoesterdihalogenid (in Formel I: R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = Halogen), ein Phosphorsäurediesterhalogenid (R<sup>4</sup> = Gruppe der Formel III; R<sup>5</sup> = Halogen) oder ein Phosphorsäuretriester (R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = Gruppe der Formel III), die formal durch Austausch von einem, zwei bzw. drei Halogenatomen des Phosphoroxidhalogenids durch die aromatische Hydroxyverbindung gebildet werden.

Soll in Schritt a) hauptsächlich ein Phosphorsäuremonoesterdihalogenid gewonnen werden, so wird das Phosphoroxidhalogenid in der Regel wenigstens äquimolar, vorzugsweise jedoch im Überschuss eingesetzt. Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Phenol V zu Phosphoroxidhalogenid 1:1,1 bis 1:5, besonders bevorzugt 1:1,2 bis 1:3, insbesondere 1:1,3 bis 1:2 und speziell etwa 1:1,5.

Soll in Schritt a) hauptsächlich ein Phosphorsäuretriester gewonnen werden, so kann das Phenol V geeigneterweise im Überschuss eingesetzt werden. Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Phosphoroxidhalogenid zu Phenol V 1:2,5 bis 1:5, besonders bevorzugt 1:2,8 bis 1:4 und insbesondere etwa 1:3.

Phosphorsäurediesterhalogenide entstehen grundsätzlich im Gemisch mit Phosphorsäuremonoesterdihalogeniden und Phosphorsäuretriestern. Sie entstehen jedoch in besseren Ausbeuten, wenn man Phenol V und Phosphoroxidhalogenid in einem Verhältnis von etwa 2:1 einsetzt.

Soll als Reaktionsprodukt ein Phosphorsäurediesterhalogenid oder ein Phosphorsäuretriester gewonnen werden, so ist es bevorzugt, die Umsetzung in Gegenwart eines tertiären Amins und gegebenenfalls eines der oben genannten Katalysatoren durchzuführen.

5

Zur Herstellung von Phosphorsäurediesterhalogeniden werden als Katalysatoren vorzugsweise Magnesium, Magnesiumoxid oder Magnesiumchlorid eingesetzt.

10 Zur Herstellung von Phosphorsäuretriestern werden als Katalysatoren vorzugsweise Magnesium, Calcium, Aluminium, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Aluminiumchlorid, Eisen(III)chlorid, Magnesiumoxid oder Zinkchlorid eingesetzt.

15 Soll als Reaktionsprodukt hauptsächlich ein Phosphorsäuremonoesterdihalogenid gewonnen werden, so verwendet man vorzugsweise kein tertiäres Amin. Bevorzugter Katalysator ist in diesem Fall Aluminiumtrichlorid.

20 Vorzugsweise wird die Umsetzung von Phenol und Phosphoroxidhalogenid in Schritt a) so durchgeführt, dass als Produkt hauptsächlich ein Phosphorsäuremonoesterdihalogenid entsteht.

Setzt man in Schritt a) eine mehrwertige aromatische Hydroxyverbindung V ein ( $a = 2$  oder  $3$ ), so entstehen in der Regel komplexe Produktgemische, insbesondere, wenn das Phenol nicht in großem Überschuss eingesetzt wird.

Sollen in Dihydroxyverbindungen beide Hydroxygruppen phosphoryliert werden, so setzt man die Hydroxyverbindung und das Phosphoroxidhalogenid in einem Molverhältnis von vorzugsweise 1:2 bis 1:4, besonders bevorzugt von 1:2,2 bis 1:3 und insbesondere von 1:2,5 bis 1:3 ein. Soll nur eine Hydroxygruppe phosphoryliert werden, so setzt man die Hydroxyverbindung und das Phosphoroxidhalogenid vorzugsweise in einem Verhältnis von 1:1,1 bis 1:2, besonders bevorzugt von 1:1,2 bis 1:1,8, insbesondere von 1:1,3 bis 1:1,7 und speziell von etwa 1:1,5, ein. In diesem Fall ist es jedoch günstig, die Hydroxygruppe, die nicht phosphoryliert werden soll, vor der Umsetzung zu schützen, beispielsweise durch Acetylierung oder durch Veresterung mit Benzoesäure.

Verwendet man Trihydroxyverbindungen und sollen alle drei Hydroxygruppen phosphoryliert werden, so beträgt das Molverhältnis von aromatischer Hydroxyverbindung zu Phosphoroxidhalogenid vorzugsweise 1:3 bis 1:6, besonders bevorzugt 1:3,2 bis 1:5 und insbesondere 1:3,5 bis 1:4.

## 18

- Die Umsetzung in Schritt a) erfolgt in der Regel so, dass man das Phosphoroxidhalogenid, die aromatische Hydroxyverbindung V und gegebenenfalls Katalysator und/oder tertiäres Amin gegebenenfalls in einem Lösungsmittel vorlegt und auf die geeignete Reaktions-  
5 temperatur erwärmt. Alternativ kann man auch das Phosphoroxidha-  
logenid und gegebenenfalls Katalysator und/oder tertiäres Amin  
gegebenenfalls in einem Lösungsmittel vorlegen und die aromati-  
sche Hydroxyverbindung V, die gegebenenfalls in einem Lösungsmit-  
tel vorliegt, auf einmal oder vorzugsweise sukzessive zugeben,  
10 wobei man schon vor der Zugabe, während oder auch erst nach er-  
folgter Zugabe auf die geeignete Reaktionstemperatur erwärmt.  
Diese Vorgehensweise ist insbesondere dann bevorzugt, wenn als  
Umsetzungsprodukt ein Phosphorsäuremonoesterdihalogenid gewonnen  
werden soll. Soll hingegen ein Phosphorsäuretriester gebildet  
15 werden, so ist es bevorzugt, die aromatische Hydroxyverbindung V,  
gegebenenfalls Katalysator und/oder tertiäres Amin gegebenenfalls  
in einem Lösungsmittel vorzulegen und das Phosphoroxidhalogenid  
sukzessive hinzuzufügen.
- 20 In Abwesenheit eines tertiären Amins oder eines anderen Säurefän-  
gers tritt in der Regel nach einer Induktionsphase eine Gasent-  
wicklung auf, die auf die Bildung von Halogenwasserstoff zurück-  
zuführen ist. Der Halogenwasserstoff kann während der Reaktion  
abgeführt und gegebenenfalls aufgefangen werden, was beispiels-  
25 weise durch Einleiten in eine verdünnte wässrige basische Lösung,  
wie Natronlauge, erfolgen kann. Der Halogenwasserstoff wird z. B.  
destillativ, beispielsweise mittels eines geringen Unterdrucks,  
oder durch Einleiten eines schwachen Inertgasstroms aus dem Reak-  
tionsgemisch entfernt. Das Entfernen des Halogenwasserstoffs wird  
30 auch durch die Verwendung von Lösungsmitteln unterstützt, in de-  
nen er nicht oder nur wenig löslich ist, z.B. aliphatische, aro-  
matische oder chlorierte Kohlenwasserstoffe.
- Nach dem Ende der Reaktion, was häufig an der Beendigung der Ha-  
35 logenwasserstoff-Entwicklung zu erkennen ist, entfernt man vor-  
zugsweise gegebenenfalls vorhandenes überschüssiges Phosphoroxid-  
halogenid und Lösungsmittel, was beispielsweise destillativ, ge-  
gebenenfalls unter verringertem Druck, erfolgt.
- 40 Das Reaktionsprodukt aus Schritt a) wird, insbesondere wenn es  
sich um ein Phosphorsäureestermono- oder -dihalogenid handelt,  
vorzugsweise ohne weitere Reinigung entweder seinem Verwendungs-  
zweck zugeführt oder gewünschtenfalls in Schritt b) eingesetzt.

Ganz allgemein sind die Umsetzungen in Schritt b) so zu führen, dass wenigstens eine der Estergruppen des Phosphorsäureesters aus Schritt a) nicht verseift wird.

- 5 Die Umsetzung von Phosphorsäuremonoesterdihalogeniden von Phenolen (a=1) mit Wasser führt in der Regel schon bei niedrigen Temperaturen zum Phosphorsäuremonoester. Vorzugsweise wird die Umsetzung bei einer Temperatur von 10 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt von 40 °C bis 80 °C, durchgeführt. Das Phosphorsäuremonoesterdihalogenid und Wasser werden in einem Molverhältnis von vorzugsweise 1:1,7 bis 1:10, besonders bevorzugt von 1:2 bis 1:3, eingesetzt. Anstelle von Wasser kann man auch verdünnte wässrige basische oder saure Lösungen einsetzen. Geeignete Basen sind beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natrium-, oder Kaliumhydroxid, Erdalkalimetallhydroxide, wie Magnesium-, Calcium- oder Bariumhydroxid, und Ammoniumhydroxide, Alkalimetallhydrogencarbonate, wie Natriumhydrogencarbonat, und Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat. Geeignete Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäure und
- 10 Schwefelsäure, wobei Salzsäure bevorzugt ist. Die Umsetzung erfolgt in der Regel so, dass man das Phosphorsäuremonoesterdihalogenid in einem geeigenten Lösungsmittel vorlegt, mit dem Wasser bzw. der wässrigen Lösung versetzt und gegebenenfalls erwärmt. Geeignete Lösungsmittel sind die bei der Umsetzung in Schritt a)
- 15 beschriebenen aprotischen Lösungsmittel. Nach beendeter Reaktion befreit man das Produkt geeigneterweise von überschüssigem Wasser, Halogenwasserstoff und Lösungsmittel, was beispielsweise destillativ erfolgt oder dadurch, dass man beispielsweise bei Verwendung eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels die
- 20 wässrige Phase, in der sich in der Regel der Großteil des gebildeten Halogenwasserstoffs bzw. der Salze, die bei der Verwendung von basischen Lösungen entstehen, löst, abtrennt und das Lösungsmittel destillativ entfernt.
- 25 Die Umsetzung von Phosphorsäurediesteralogeniden mit Wasser führt in der Regel zu Phosphorsäurediestern und erfordert meist etwas schärfere Reaktionsbedingungen, beispielsweise höhere Temperaturen und/oder längere Reaktionszeiten. Die Reaktion wird im allgemeinen durch die Verwendung von basischen wässrigen Lösungen
- 30 beschleunigt. Geeignete Basen sind die vorstehend genannten. Außerdem ist es günstig, die Umsetzung in einem homogenen System durchzuführen, beispielsweise in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel als Reaktionsmedium. Geeignete mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind beispielsweise cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan, und Ketone wie Aceton und Methylethylketon.
- 35 Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 100 °C, besonders bevorzugt von 50 bis 100 °C durchgeführt. Das

Molverhältnis von Diester zu Wasser beträgt vorzugsweise 1:0,8 bis 1:5, besonders bevorzugt 1:1 bis 1:1,5. Die Reaktion wird vorzugsweise nicht mit einer sauren wässrigen Lösung durchgeführt, da die gebildeten Diester säureempfindlich sind. Auch basische Lösungen können den Diester hydrolytisch angreifen, so dass man vorzugsweise mit berechneten Mengen an Base arbeitet. Die Aufarbeitung erfolgt in der Regel wie bei der Umsetzung von Phosphorsäuremonoesterdihalogeniden beschrieben.

- 10 Phosphorsäuretriester lassen sich mit Wasser oder verdünnten wässrigen basischen Lösungen leicht zu den Phosphorsäurediestern und -monoestern hydrolysieren, wobei die Hydrolyse auch bis zur Stufe der Phosphorsäure verlaufen kann. Dementsprechend ist es bevorzugt, die Triester mit einer berechneten Menge an Basen bzw. 15 an Wasser umzusetzen, um die Hydrolyse auf der Stufe der Mono- oder Diester anzuhalten.

Die Umsetzung von mehrfach phosphorylierten Di- und Trihydroxyverbindungen mit Wasser verläuft meist bis zur Stufe der 20 Phosphorsäure, so dass diese bevorzugt nicht mit Wasser umgesetzt werden.

Die Phosphorsäuremonoesterdihalogenide können weiterhin mit einem oder mehreren Alkoholen umgesetzt werden. Die Umsetzung führt je 25 nach Molverhältnis der Reaktanden zu unterschiedlichen Produkten. So führt die Umsetzung mit einer etwa äquimolaren Menge eines Alkohols im Wesentlichen zum gemischten Phosphorsäurediesterhalogenid. Dieses kann anschließend wie vorstehend beschrieben zum gemischten Phosphorsäurediester hydrolysiert werden oder mit einem 30 weiteren Alkohol zu einem gemischten Phosphorsäuretriester mit drei verschiedenen Estergruppen umgesetzt werden. Außerdem kann das Phosphorsäurediesterhalogenid mit einem Amin zu einem gemischten Phosphorsäurediestermonoamid oder mit einem Thiol zu einem gemischten Phosphorsäure(0,0,S)-triester umgesetzt werden. 35 Die Umsetzung des Phosphorsäuremonoesterdihalogenids mit wenigstens zwei Mol eines Alkohols führt in der Regel direkt zum gemischten Phosphorsäuretriester. Insbesondere bei der Umsetzung zum Triester ist es bevorzugt, in Gegenwart von tertiären Aminen zu arbeiten. Geeignete tertiäre Amine sind die vorstehend genannten. 40

Geeignete Alkohole sind solche mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Hydroxygruppen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Cyclohexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Nonadecanol und Eicosylal-

## 21

kohol sowie deren Stellungsisomere, ferner Ethylen glycol, 1,3-Propylenglycol, 1,4-Butylenglycol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythritol. Außerdem sind Polyetherpolyole der Formel VI.a geeignet

5



worin R<sup>11</sup> bis R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>, k, l und m wie in Formel IV definiert sind. Vorzugsweise stehen R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> für H und R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere für H oder Methyl und speziell für H. k und m stehen bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 3 und insbesondere für 1. Die Summe aus k und m steht vorzugsweise für eine Zahl von 2 bis 4, insbesondere für 2. l steht vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 600, besonders bevorzugt von 1 bis 40, insbesondere von 1 bis 10 und speziell von 1 bis 4. Besonders bevorzugte Polyetherpolyole sind Di-, Tri-, Tetra- und Pentaethylenglykol (m, k = 1, l = 1 bis 4, R<sup>11</sup> bis R<sup>14</sup> sowie R<sup>16</sup> = H) sowie deren Monomethyl- oder Monoethylether (R<sup>16</sup> = Methyl oder Ethyl). Außerdem sind Polyethylenglykole bevorzugt, die ein M<sub>n</sub> von 280 bis 15000, z. B. von etwa 300, 400, 500, 700, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 5000, 7000, 8000, 10000 oder 12000, aufweisen.

Besonders bevorzugte Alkohole sind solche mit nur einer Hydroxygruppe, d. h. entweder Monoole oder Polyole, bei denen die restlichen Hydroxyfunktionen vererthert vorliegen.

Außerdem sind aromatische Hydroxyverbindungen, wie gegebenenfalls substituierte Phenole, Naphthole oder Benzylalkohole geeignet. Geeignete substituierte aromatische Alkohole sind solche, die 1 bis 3 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy.

Anstelle der Alkohole kann man in Schritt b) auch die entsprechenden Alkoholate einsetzen. Diese können als solche eingesetzt oder in situ erzeugt werden. Geeignete Alkoholate sind die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Schwermetall- und Ammoniumalkoholate, wobei die Alkalimetallalkoholate, insbesondere die Natrium- oder Kaliumalkoholate, sowie die Ammoniumalkoholate bevorzugt sind.

40

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind die bei der Umsetzung in Schritt a) genannten aprotischen Lösungsmittel. Geeignet sind darüberhinaus auch die Alkohole selbst sowie ihre Gemische mit diesen Lösungsmitteln, sofern das Phosphorsäuremonoesterdihalogennid direkt in den Phosphorsäuretriester überführt werden soll und

## 22

sofern sich die verwendeten Alkohole nach beendeter Reaktion wieder entfernen lassen.

Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 0 bis 70 °C, insbesondere 0 bis 50 °C. Die Umsetzung des Phosphorsäuremonoesterdihalogenids mit dem Alkohol erfolgt beispielsweise so, dass das Di-halogenid und gegebenenfalls das tertiäre Amin in einem Lösungsmittel vorgelegt werden und anschließend mit dem Alkohol versetzt werden. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch nach üblichen Verfahren aufgearbeitet, beispielsweise durch destillatives oder extraktives Entfernen des Lösungsmittels, von gegebenenfalls überschüssigem Alkohol und tertiäres Amin bzw. dessen Umsetzungsprodukt.

15 Die Phosphorsäurediesterhalogenide lassen sich analog zu den Phosphorsäuremonoesterdihalogeniden zu den gemischten Triestern umsetzen. Die bei den Phosphorsäuremonoesterdihalogeniden gemachten Ausführungen bezüglich geeigneter Alkohole und Reaktionsbedingungen gelten hier entsprechend.

20 Phosphorsäuretriester lassen sich mit einem oder zwei verschiedenen Alkoholen zu gemischten Phosphorsäuretriestern unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen umestern.

25 Phosphorsäuremonoesterdihalogenide lassen sich mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen je nach Molverhältnis der Reaktanden zu unterschiedlichen Produkten umsetzen. So führt die Umsetzung mit zwei Äquivalenten eines Amins zu Phosphorsäuremonoamido-dihalogeniden. Diese können nachfolgend entweder wie vorstehend 30 beschrieben zu Phosphorsäuremonoamiden hydrolysiert werden, mit einem Alkohol wie vorstehend beschrieben zu gemischten Phosphorsäurediestermonoamiden umgesetzt werden oder mit einem weiteren Amin zu einem gemischten Phosphorsäureesterdiamid umgesetzt werden. Setzt man mindestens vier Äquivalente eines Amins 35 ein, so kommt man direkt zu Phosphorsäuremonoesterdiamiden.

Geeignete primäre Amine sind sowohl Mono- als auch Polyamine mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Primäre Amine sind Amine  $NR^aR^bR^c$ , in denen zwei der Reste  $R^a$ ,  $R^b$  oder  $R^c$  für H stehen.

40 Beispiele für geeignete primäre Monoamine sind Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Nonadecylamin, Eicosylamin sowie Cyclooctylamin und Cyclodecylamin. Bevorzugte primäre Monoamine sind Methylamin, Ethylamin,

Propylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, 2-Ethylhexylamin und Cyclohexylamin.

Geeignet sind auch Hydroxy- oder Alkoxy-substituierte Amine, wie

- 5 2-Hydroxyethylamin, 2-Methoxyethylamin, 2-Ethoxyethylamin, 3-Hydroxypropylamin, 3-Methoxypropylamin und 3-Ethoxypropylamin und dergleichen.

Geeignet sind auch primäre aromatische Amine, wie Anilin.

10

Geeignete primäre Polyamine sind solche der Formel VI.b



- 15 worin R<sup>11</sup> bis R<sup>17</sup> sowie k, und m wie bei Formel IV definiert sind und l für eine Zahl von 0 bis 1000 steht.

R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> stehen vorzugsweise für H. R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> stehen vorzugsweise für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere für H oder Methyl und 20 speziell für H. R<sup>15</sup> steht vorzugsweise für H. k und m stehen vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 3, insbesondere für 1. l steht vorzugsweise für eine Zahl von 0 bis 100, besonders bevorzugt von 0 bis 40, insbesondere von 0 bis 10 und speziell von 0 bis 4. Bevorzugt stehen R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> für H. Besonders bevorzugte primäre Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, 3-N,N-Dimethylaminopropylamin und 25 3-N,N-Diethylaminopropylamin.

- Geeignete sekundäre Amine sind sowohl Mono- als auch Polyamine 30 mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Sekundäre Amine sind Amine NRR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>, in denen nur einer der Reste R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> oder R<sup>c</sup> für H steht.

Geeignete sekundäre Monoamine sind beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Di-tert-butylamin, Dipentylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Di(2-ethylhexyl)amin, Dinonylamin und Di-decylamin sowie N-Methylcyclohexylamin, N-Ethylcyclohexylamin und Dicyclohexylamin. Bevorzugte sekundäre Monoamine sind Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Di-tert-butylamin, Dipentylamin, Di-hexylamin, Di(2-ethylhexyl)amin und Dicyclohexylamin.

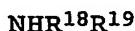
- Geeignet sind auch Hydroxy- oder Alkoxy-substituierte sekundäre Amine, wie Bis(2-hydroxyethyl)amin, Bis(2-methoxyethyl)amin und 45 Bis(2-ethoxyethyl)amin.

## 24

Geeignet sind auch sekundäre aromatische Amine, wie N-Methylanilin oder Diphenylamin.

Geeignete sekundäre Polyamine sind solche der Formel

5



worin

10 R<sup>18</sup> für einen Rest der Formel VII



steht, worin

15

R<sup>11</sup> bis R<sup>15</sup> sowie k und m wie in Formel IV definiert sind,

R<sup>16</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht,

20

R<sup>17</sup> für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht und

1 für eine Zahl von 0 bis 1000 steht und

R<sup>19</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder einen Rest der Formel VII steht.

25

In Formel VII stehen R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> vorzugsweise für H. R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> stehen vorzugsweise für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere für H oder Methyl und speziell für H. R<sup>15</sup> steht vorzugsweise für H. k und m stehen vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 3, insbesondere

30

für 1. l steht vorzugsweise für eine Zahl von 0 bis 100, besonders bevorzugt von 0 bis 40, insbesondere von 0 bis 10 und speziell von 0 bis 4. Bevorzugt steht R<sup>16</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl. R<sup>17</sup> steht vorzugsweise für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl. Besonders bevorzugte sekundäre Polyamine sind Bis(3-N,N-Dimethylaminopropyl)amin und Bis-

35

(3-N,N-diethylaminopropyl)-amin.

Vorzugsweise verwendet man im erfindungsgemäßen Verfahren primäre Amine, insbesondere primäre Polyamine.

40 Die Reaktion wird vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind bis auf die Alkohole die bei der Umsetzung von Phosphorsäuremonoesterdihalogeniden mit einem Alkohol genannten Lösungsmittel.

45 Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von -30 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt von -20 °C bis 50 °C.

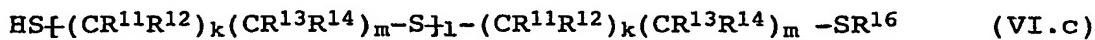
## 25

Die Phosphorsäurediestermonohalogenide lassen sich analog zu den Phosphorsäuremonoesterdihalogeniden mit wenigstens zwei Äquivalenten eines Amins bzw. Ammoniak zu Phosphorsäurediesteramiden umsetzen.

5

Die Phosphorsäuremonoesterdihalogenide können außerdem mit einem oder mehreren Thiolen umgesetzt werden. Die Umsetzung führt je nach Molverhältnis der Reaktanden zu unterschiedlichen Produkten. So führt die Umsetzung mit einer etwa äquimolaren Menge eines Thiols zum Phosphorsäure-(O,S)-diesterhalogenid. Dieses kann anschließend wie vorstehend beschrieben zum gemischten Phosphorsäure-(O,S)-diester hydrolysiert werden oder mit einem weiteren Alkohol zu einem gemischten Phosphorsäure-(O,O,S)-triester oder mit einem weiteren Thiol zu einem gemischten Phosphorsäure(O,S,S)-triester sowie mit einem Amin zu einem Phosphorsäure-(O,S)-diesteramid umgesetzt werden. Die Umsetzung des Phosphorsäuremonoesterdihalogenids mit wenigstens zwei Mol eines Thiols führt in der Regel direkt zum Phosphorsäure-(O,S,S)-triester. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines tertiären Amins. Geeignete tertiäre Amine sind die vorstehend genannten.

Geeignete Thiole sind solche mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl- oder Decylthiol sowie die höheren Homologen und Stellungsisomere. Geeignet sind auch Polythioetherpolythiole der Formel VI.c



30

worin R<sup>11</sup> bis R<sup>16</sup> sowie k, l und m wie in Formel IV definiert sind.

Vorzugsweise stehen R<sup>11</sup> und R<sup>13</sup> für H. R<sup>12</sup> und R<sup>14</sup> stehen vorzugsweise für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere für H oder Methyl und speziell für H. Vorzugsweise stehen k und m für eine Zahl von 1 bis 3, insbesondere für 1. l steht vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10, insbesondere von 1 bis 4. Geeignete Polythioetherpolythiole sind sowohl Dithiole (R<sup>16</sup> = H), als auch deren Monothioether (R<sup>16</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl).

Geeignet sind auch aromatische Thiole, beispielsweise Thiophenol selbst sowie Thiophenole, die 1 bis 3 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy.

45

## 26

Die Reaktion wird vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete und bevorzugte Lösungsmittel sind bis auf die Alkohole die bei der Umsetzung von Phosphorsäuremonoesterdi-halogenid mit einem Alkohol genannten Lösungsmittel.

5

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von -20 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt von 10 °C bis 70 °C.

Phosphorsäure-(0,0)- oder -(0,S)-diester sowie Phosphorsäuremono-  
10 noestermonoamide und Phosphorsäuremonoester können wiederum derivatisiert werden. So können sie beispielsweise durch Umsetzung mit Alkalimetall- und Ammoniumhydroxiden oder -carbonaten, mit Erdalkalicarbonaten sowie mit Schwermetallcarbonaten oder -acetaten zu den entsprechenden Salzen derivatisiert werden. Die  
15 Schwermetallsalze, insbesondere die Blei- und Silbersalze, können durch Umsetzung mit einem Alkyl- oder Arylhalogenid zu den entsprechenden Estern umgesetzt werden. Außerdem können sie mit Diazoalkanen oder mit Dimethylsulfoxid zu entsprechenden Estern umgesetzt werden.

20

Außerdem können die Phosphorsäureestermono- oder -dihalogenide mittels Halogenaustausch in andere Phosphorsäurehalogenide überführt werden. Beispielsweise kann ein Phosphorsäureestermono- oder -dichlorid durch Umsetzung mit einem Alkalifluorid, Zinkfluorid, Natriumhexafluorosilikat, Antimon(III)fluorid oder Fluorwasserstoff in das entsprechende Phosphorsäurefluorid überführt werden.

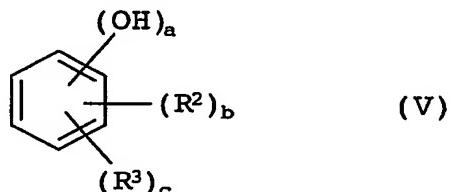
Die erfindungsgemäßen Phosphorsäureester der Formel I sind auch  
30 nach anderen Verfahren erhältlich. So können die aromatischen Hydroxyverbindungen der Formel V beispielsweise mit Phosphorsäure gegebenenfalls in Gegenwart eines Carbodiimids oder in Gegenwart von Trichloracetonitril zu den entsprechenden Phosphorsäuremono- und gegebenenfalls -diestern umgesetzt werden. Diese lassen sich  
35 beispielsweise durch Umsetzung mit einem Phosphoroxidhalogenid oder mit einem Phosphorpentahalogenid in die entsprechenden Phosphorsäuremonoesterdihalogenide oder Phosphorsäuredieestermono- halogenide umsetzen, die wiederum wie vorstehend beschrieben weiter derivatisiert werden können. Außerdem lassen sich die  
40 Phosphorsäuremonoester bzw. die Phosphorsäurediester mit Alkoholen oder Alkoholaten direkt zu Phosphorsäuredi- oder -triestern umsetzen. Des Weiteren lassen sich die Phosphorsäuremonoester bzw. die Phosphorsäurediester mit Basen zu den entsprechenden Salzen umsetzen. Mit Aminen können die Mono- oder Diester zu den  
45 entsprechenden Phosphorsäuremonoamiden, Phosphorsäuremonoesterdiamiden oder Phosphorsäurediestermonoamiden reagieren. Weiterhin lassen sich die Phosphorsäuremono- oder -diester mit

Thioolen zu Phosphorsäuredi(0,S)-estern, Phosphorsäuretri-0,S;S)-estern oder Phosphorsäuretri-(0,0,S)-estern umsetzen. Alle Ester und Amide lassen sich wiederum durch Partialhydrolyse in Phosphorsäuremonoester, Phosphorsäurediester, Phosphorsäuremonooestermonoamide und die entsprechenden Thioester sowie Salze davon überführen. Die aromatischen Hydroxyverbindungen der Formel V können außerdem durch Umsetzung mit einem Phosphorpentahalogenid oder mit einem Pyrophosphorylhalogenid in die entsprechenden Phosphorsäuremonoesterdihalogenide überführt werden, die anschließend wie bereits dargestellt weiter derivatisiert werden können. Insgesamt lassen sich die jeweiligen Phosphorsäurederivate vielfältig weiter derivatisieren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung, dadurch erhältlich, dass man

a) eine aromatische Hydroxyverbindung der Formel V

20



25

worin R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sowie a, b und c wie vorstehend definiert sind, mit einem Phosphoroxidhalogenid umsetzt und

30 b) das Reaktionsprodukt aus Schritt a) anschließend gegebenenfalls mit Wasser, wenigstens einem Alkohol, wenigstens einem Thiol und/oder wenigstens einem Amin umsetzt.

Bezüglich geeigneter aromatischer Hydroxyverbindungen V, 35 Phosphoroxidhalogenide, Alkohole, Amine, Thiole, geeigneter und bevorzugter Vorgehensweise gilt das vorstehend Gesagte.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt b) kein Thiol verwendet.

40

Vorzugsweise enthält die Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung höchstens 1000 ppm, besonders bevorzugt höchstens 50 ppm und insbesondere höchstens 5 ppm Phosphorsäureester, die Thioestergruppen (d. h. R<sup>4</sup> und/oder R<sup>5</sup> = SR<sup>6</sup>) enthalten.

45

Insbesondere enthält die Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung insgesamt höchstens 20 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 10 Mol-% und insbesondere höchstens 5 Mol-% Schwefel-haltige Verbindungen.

5

Die erfindungsgemäße Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung enthält neben dem vorstehend beschriebenen Phosphorsäureester I gegebenenfalls weitere Umsetzungsprodukte, die aus dem Herstellungsverfahren resultieren. Hierzu zählen beispielsweise

10 Phosphorsäureesterimide, Ester von mehrfach veresterten Polyolen, cyclische Ester bei der Verwendung von Di- und Trihydroxyverbindungen als Edukt der Formel V und vieles mehr. Diese Zusammensetzung, die gegebenenfalls aus mehreren Komponenten besteht, ist für zahlreiche Anwendungen geeignet und braucht nicht durch aufwändiges Isolieren in den reinen Phosphorsäureester I überführt zu werden.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung wenigstens eines erfindungsgemäßen Phosphorsäureesters I oder einer erfindungsgemäßen Phosphorsäureester-haltigen Zusammensetzung zur Oberflächenmodifikation von organischem oder anorganischem Material, als Hydrophiliermittel, Lipophiliermittel, Korrosionsinhibitor, Reibungsminderer, Emulgator, Dipergator, Haftvermittler, Netzmittel oder Netzinhibitor. Die vorstehend gemachten Ausführungen zum erfindungsgemäßen Phosphorsäureester I bzw. zur erfindungsgemäßen Phosphorsäureester-haltigen Zusammensetzung gelten hier entsprechend. Die Wahl von geeigneten Phosphorsäureestern I richtet sich im einzelnen nach dem jeweiligen Verwendungszweck und Anwendungsmedium und kann vom Fachmann im Einzelfall bestimmt werden.

Für die Oberflächenmodifikation mit dem erfindungsgemäßen Phosphorsäureester I geeignete organische Materialien sind beispielsweise Kunststoffe, insbesondere Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polyisobuten und Polyisopren, und Polyaromataten, wie Polystyrol, außerdem Copolymeren und Gemische davon, wobei die Kunststoffe vorzugsweise in Form von Folien oder Formkörpern vorliegen, Cellulose, beispielsweise in Form von Papier oder Karton, Textilien aus natürlichen oder synthetischen Fasern, Leder, Holz, Mineralölprodukte, wie Brennstoffe, Kraftstoffe oder Schmierstoffe, und Additive für derartige Mineralölprodukte, wie Schmierfähigkeitsverbesserer und Kaltfließverbesserer. Geeignete anorganische Materialien sind beispielsweise anorganische Pigmente, Metall, Glas und basische anorganische Materialien, wie Zement, Gips oder Calciumcarbonat.

- Unter Oberflächenmodifikation soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Veränderung der Grenzflächeneigenschaften der mit den erfindungsgemäßen Phosphorsäureestern I oder mit der erfindungsgemäßen Phosphorsäureester-haltigen Zusammensetzung versetzten Medien verstanden werden. Dabei versteht man unter Grenzflächen (Phasengrenzflächen) Flächen, die zwei nicht mischbare Phasen voneinander trennen (Gas-flüssig, Gas-fest, flüssig-fest, flüssig-flüssig, fest-fest). Dazu zählt die Kleb-, Haft- oder Dichtewirkung, die Flexibilität, Kratz- oder Bruchfestigkeit, die Benetzungsfähigkeit und die Gleiteigenschaften, Reibekraft, Korrodierbarkeit, Anfärbbarkeit, Bedruckbarkeit und Gaspermeabilität der Anwendungsmedien. Entsprechend wird der erfindungsgemäße Phosphorsäureester I bzw. die erfindungsgemäße Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung vorzugsweise als Hydrophiliertmittel, Lipophiliertmittel (Hydrophobiertmittel), Korrosionsinhibitor, Reibungsminderer, Emulgator, Dispergator, Haftvermittler, Netzmittel, Netzinhibitor, Fluchtmittel oder Druckfarbenzusatz verwendet.
- Die erfindungsgemäßen Phosphorsäureester eignen sich in einer speziellen Ausführung zur Veränderung der Affinität einer Substratoberfläche gegenüber Wasser und wasserhaltigen Flüssigkeiten im Vergleich zu einer unmodifizierten Oberfläche. Die dazu erfundungsgemäß eingesetzten Phosphorsäureester umfassen einerseits Verbindungen, die die Affinität einer damit behandelten Oberfläche gegenüber Wasser verbessern (hydrophilieren) und andererseits solche, die die Affinität einer damit behandelten Oberfläche gegenüber Wasser verringern (hydrophobieren). Ein geeignetes Maß zur Beurteilung der Hydrophilie/Hydrophobie der Oberfläche eines Substrats ist die Messung des Randwinkels von Wasser an der jeweiligen Oberfläche (siehe z. B. Römpf, Chemielexikon, 9. Aufl., S. 372 "Benetzung", Georg-Thieme-Verlag (1995)). Erfindungsgemäß wird unter einer "hydrophoben Oberfläche" eine Oberfläche verstanden, deren Kontaktwinkel von Wasser  $> 90^\circ$  ist. Unter einer "hydrophilen Oberfläche" wird eine Oberfläche verstanden, deren Kontaktwinkel von Wasser  $\leq 90^\circ$  ist. Hydrophilierende Phosphorsäureester bewirken bei mit ihnen behandelten Oberflächen eine Abnahme des Randwinkels gegenüber der unmodifizierten Oberfläche. Hydrophobierend wirkende Phosphorsäureester bewirken bei mit ihnen behandelten Oberflächen eine Zunahme des Randwinkels gegenüber der unmodifizierten Oberfläche.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Kraft- und Schmierstoffadditiv, enthaltend wenigstens einen erfindungsgemäßen Phosphorsäureester der Formel I oder eine erfindungsgemäße Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung. Bevorzugte Phosphorsäureester sind solche, in denen im Phosphorsäurerest  $R^1$  die Reste

- R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für OR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> stehen. Bevorzugte Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzungen sind solche, die höchstens 1000 ppm, besonders bevorzugt höchstens 500 ppm, insbesondere höchstens 100 ppm und speziell höchstens 50 ppm
- 5 Schwefel-haltige Verbindungen enthalten. Die vorstehend gemachten Ausführungen zum erfindungsgemäßen Phosphorsäureester I bzw. zur erfindungsgemäßen Phosphorsäureester-haltigen Zusammensetzung gelten hier entsprechend.
- 10 Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Kraftstoff- und Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Kraftstoffs oder eines Schmierstoffs und wenigstens einen erfindungsgemäßen Phosphorsäureester I oder eine erfindungsgemäße Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung sowie gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Zusatzstoff. Die vorstehend gemachten Ausführungen zum erfindungsgemäßen Phosphorsäureester I bzw. zur erfindungsgemäßen Phosphorsäureester-haltigen Zusammensetzung gelten hier entsprechend.
- 15
- 20 Unter den Begriff "Kraftstoff" fallen im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben den Kraftstoffen im eigentlichen Sinn auch Brennstoffe, wie Heizöle. Als Kraftstoffe im eigentlichen Sinn können alle handelsüblichen Otto- und Diesalkraftstoffe eingesetzt werden. Als Brennstoffe können alle handelsüblichen Heizöle eingesetzt werden.
- 25

Bevorzugte Phosphorsäureester I sind auch hier solche, in denen R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander OR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> stehen. Bevorzugte Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung sind solche, die höchstens 1000 ppm, besonders bevorzugt höchstens 500 ppm, insbesondere höchstens 100 ppm und speziell höchstens 50 ppm Schwefel-haltige Verbindungen enthalten.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen die erfindungsgemäßen Phosphorsäureester in einer Menge von 5 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt von 10 bis 1000 ppm und insbesondere von 20 bis 500 ppm.

Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Additivkonzentrat, enthaltend einen erfindungsgemäßen Phosphorsäureester I oder eine erfindungsgemäße Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung und wenigstens ein Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Zusatzstoff. Auch hier sind bevorzugte Phosphorsäureester solche, in denen im Phosphorsäurerest R<sup>1</sup> die Reste R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für OR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> stehen. Bevorzugte Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung sind solche, die höchstens 1000 ppm, besonders bevorzugt

## 31

höchstens 500 ppm, insbesondere höchstens 100 ppm und speziell höchstens 50 ppm Schwefel-haltige Verbindungen enthalten. Die vorstehend gemachten Ausführungen zum erfindungsgemäßen Phosphorsäureester bzw. zur erfindungsgemäßen Phosphorsäureester-haltigen 5 Zusammensetzung gelten hier entsprechend. Der Phosphorsäureester I liegt im erfindungsgemäßen Additivkonzentrat vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Konzentrats, vor.

10

Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Solvent Naphta. Sollen die erfindungsgemäßen Additivkonzentrate in schwefelarmen Diesel- oder Ottokraftstoffen eingesetzt werden, so sind schwefelarme 15 Kohlenwasserstoffe als Verdünnungsmittel im Additivkonzentrat bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen sowie die erfindungsgemäßen Additivkonzentrate enthalten neben 20 dem Phosphorsäureester I bzw. neben der erfindungsgemäßen Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung gegebenenfalls weitere übliche Kraftstoff- und Schmierstoffadditive, bevorzugt die nachfolgend beschriebenen Zusatzstoffe:

25 Als Beispiele für Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen bzw. in den Konzentraten eingesetzt werden, sind weitere Additive mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung zu nennen, wobei diese mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem 30 zahlgemittelten Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 85 bis 20000 und mindestens eine polare Gruppierung, ausgewählt aus

- (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften 35 hat,
- (b) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
- 40 (c) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

(d) Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,

5

(e) Carbonsäureestergruppen,

(f) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen  
10 und

(g) durch herkömmliche Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen

15

aufweisen.

Als Beispiele für obige Additivkomponenten mit Detergenswirkung Wirkung seien zu nennen:

20

Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d. h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der β- und γ-Position) oder konventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständige Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit M<sub>N</sub> = 600 bis 5000. Derartige Additive auf Basis von reaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin,

Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittständigen Doppelbindungen (meist in der β- und γ-Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten reaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stick-

45 Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stick-

oxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 97/03946 beschrieben sind.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind 5 die aus Polyisobuteneponoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

10 Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (b) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobuteneponoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit  $M_N = 600$  bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere 15 in EP-A 476 485 beschrieben sind.

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (c) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymeren von C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse 20 von 500 bis 20000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdettergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen (d) enthaltende Additive 30 sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkanolen, C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkandiolen, Mono- oder Di-C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkylaminen, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylcyclohexanolen oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe 35 und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Iso-tridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobuteneolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

45 Carbonsäureestergruppen (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langketigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindest-

viskosität von 2 mm<sup>2</sup> bei 100 °C, wie sie insbesondere in DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem 5 langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

10

Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Poly-isobutylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder reaktivem Polyisobuten mit M<sub>N</sub> = 300 bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben.

Durch herkömmliche Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und primären Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Kraftstoff additive wird hier auf die Offenbarungen der oben genannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Additivpaketen und -konzentraten) kommen die vorstehend bei den erfundungsgemäßen Konzentrativen genannten Verdünnungsmittel in Be tracht, beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Solvent Naptha.

Weitere übliche Additivkomponenten, die mit dem erfundungsgemäßen Phosphorsäureester kombiniert werden können, sind beispielsweise 45 übliche Korrosionsinhibitoren, wie z. B. auf Basis von zur Film bildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten, Antioxidantien oder Stabilisato-

ren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenyldiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten davon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert-butylphenol oder 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie 5 Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernssteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraft-10 stoffes zugesetzt.

Als weitere übliche Komponenten können auch Trägeröle genannt werden. Hier sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral 15 (SN) 500 bis 2000", synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit  $M_N = 400$  bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen sowie synthetische Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole 20 zu nennen. Ebenfalls geeignet als weitere Additive sind Poly-alkenalkohol-Polyetheramine, wie beispielsweise in der DE-199 16 512.2 beschrieben.

Ferner ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Druckfarbe-25 zusammensetzung, enthaltend wenigstens eine Druckfarbe und wenigstens einen erfindungsgemäßen Phosphorsäureester. Die vorstehend gemachten Ausführungen bezüglich geeigneter und bevorzugter Phosphorsäureester gelten hier entsprechend.

30 Unter Druckfarben werden feste, pastöse oder flüssige Farbmittelzubereitungen verstanden, die in Druckmaschinen zur Anwendung kommen. Geeignete Druckfarben hängen von den jeweiligen Druckverfahren, in denen sie zur Anwendung kommen, und vom zu bedruckenden Material ab.

35 Das zu bedruckende Material kann sowohl saugend als auch nicht saugend sein und in seiner Ausdehnung eindimensional, z. B. faserverförmig, zweidimensional (flach) oder dreidimensional, z. B. 40 zylindrisch oder konisch, sein. Flache Materialien sind z. B. Papier, Karton, Leder oder Folien, z. B. Kunststoff- oder Metallfolien. Zylindrische oder konische Materialien sind z. B. Hohlkörper, beispielsweise Dosen. Bevorzugte Materialien sind Papier und Kunststofffolien. Geeignete Kunststoffe sind beispielsweise Polyolefine, wie Polyethylen, Polybutylen, Polypropylen, Polyisobuten 45 und Polyisopren und Polyaromaten, wie Polystyrol, außerdem Copolymere und Gemische davon.

Die erfindungsgemäße Druckfarbenzusammensetzung kann in allen gängigen Druckverfahren eingesetzt werden, so z. B. Hochdruck, wie Buchdruck und Flexodruck, Flachdruck, wie Offsetdruck, Stein-druck und Lichtdruck, Tiefdruck, wie Rakeltiefdruck und Stahl-stichdruck, sowie Durchdruck, wie Siebdruck, Rahmen-, Film- und Schablonendruck.

Geeignete Farbmittel sind sowohl Pigmente als auch Farbstoffe. Geeignete Pigmente und Farbstoffe sind alle im jeweiligen Druck-10 verfahren üblichen Farbmittel.

Die erfindungsgemäße Druckfarbenzusammensetzung enthält in der Regel eine für das jeweilige Druckverfahren übliche Farbmittelzu-sammensetzung und einen erfindungsgemäßen Phosphorsäureester.

Übliche Farbmittelzusammensetzungen enthalten neben dem Farbmit-tel im Allgemeinen Bindemittel, die meist als Druckfirnisse be-zeichnet werden, und Zusatzstoffe, wie Trockenstoffe, Verdün-nungsmittel, Wachsdispersionen und gegebenenfalls Katalysatoren 20 bzw. Initiatoren für die Strahlungstrocknung. Die Zusammensetzung wird durch das Druckverfahren, das zu bedruckende Substrat und durch die beim Bedrucken angestrebte Qualität hinsichtlich Aus-sehen, wie Glanz, Opazität, Farbton und Transparenz, und physikali-scher Eigenschaften, wie Wasser-, Fett-, Lösungsmittelfestigkeit, 25 Scheuerfestigkeit und Kaschierfähigkeit, im Einzelnen ausgewählt.

So bestehen geeignete Firnisse für pastöse Offset-, Buch- und Siebdruckfarben z. B. aus Standölen, Phenol-modifizierten Kolopho-nium-Harzen, Minerölen, Leinöl und/oder Alkydharzen (Kombinati-onsfirnisse) oder aus Kohlenwasserstoff- und Kolophoniumharzen, Asphalt und Cycloautschuk (Mineraölfirnisse). Geeignete Firnisse für Flexo-, Tief- und Siebdruckfarben sind z. B. Harz-Lösungsmit-tel-Systeme mit Collodiumwolle, Polyamidharzen, Ketonharzen, Vi-nylpolymeren, Maleat-, Phenol-, Amin-, Acryl-, Polyester- oder 35 Polyurethanharzen als Bindemittel und einem Lösungsmittel, wie Ethanol, Ethylacetat oder höher siedende Alkohole, Ester und Gly-kolether.

Die Ausrüstung der Farbmittelzusammensetzung mit dem Phosphorsäu-reester erfolgt beispielsweise durch inniges Vermischen dieser Komponenten. Alternativ können auch alle Einzelkomponenten der Farbmittelzusammensetzung gemeinsam mit der Phosphorsäureester zur erfindungsgemäßen Druckfarbezusammensetzung vermischten werden. Es können jedoch auch einzelne Komponenten der Farbmittelzusam-mensetzung zunächst mit der Phosphorsäureester vermischten werden 45

und anschließend dieses Gemisch mit den restlichen Komponenten vermengt werden.

Die erfindungsgemäßen Phosphorsäureester weisen hervorragende  
5 Langzeitlagerstabilitäten und Wirksamkeit in der Oberflächenmodifi-  
kation, beispielsweise zum Hydrophobieren von organischen Mate-  
rialien, wie Textilien oder von anorganischen Materialien, wie  
Gips, Zement oder Metallen, als Korrosionsinhibitoren, Reibungs-  
minderer, Emulgatoren oder Dispergatoren, Haftvermittler oder  
10 Druckfarbenzusatz auf.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen,  
ohne sie jedoch einzuschränken.

15 Beispiele:

1. Herstellung von Phosphorsäuremono(4-polyisobutylphenyl)ester-  
dichloriden

20 1.1 In einem 1 l Vierhalskolben mit Tropftrichter, Rückflussküh-  
ler, Blasenzähler und Waschflasche wurden 42 g Phosphoro-  
xidchlorid und 0,25 g Aluminiumchlorid bei Raumtemperatur  
vorgelegt, auf 90 °C erwärmt und bei dieser Temperatur eine  
Lösung aus 220 g eines 4-Polyisobutylphenols ( $M_n$  des Polyiso-  
25 butylrests = 1100, PDI = 1,75) in 100 ml Heptan zugetropft.  
Nach einer Induktionsphase setzte eine starke Gasentwicklung  
ein, die auf die Bildung von Chlorwasserstoff zurückzuführen  
war, welches in einer Waschflasche mit verdünnter Natronlauge  
absorbirt wurde. Nach 30 Minuten Röhren bei 100 °C wurden  
30 überschüssiges Phosphoroxidchlorid und Heptan bei 100 °C und  
100 mbar destillativ entfernt. Man erhielt 242,4 g des ent-  
sprechenden Phosphorsäuremono(4-polyisobutylphenyl)ester-  
dichlorids als helles Öl.

35  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz): 7,44 (d,  $J = 8$  Hz, 2 H), 7,2 (dd,  $J = 8$  Hz (ortho-Kopplung) und  $J = 2,2$  Hz (P-Kopplung), 2 H), 1,85  
(s, 1 H), 1,43 (s, 37 H), 1,11 (s, 115 H), 0,99 (s, 9 H),  
0,82 (s, 6 H).

40 1.2 In analoger Weise wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Reak-  
tanden zu den entsprechenden Phosphorsäuremono(4-polyisobu-  
tylphenyl)esterdichloriden umgesetzt. Als aromatische Hydro-  
xyverbindungen wurden 4-Polyisobutylphenole (4-PIB-Phenol)  
eingesetzt. Das Molekulargewicht  $M_n$  der jeweiligen Polyisobu-  
45 tylreste ist als  $M_n$  PIB angegeben.

Tabelle 1

Versuch Nr.	M <sub>n</sub> PIB	Menge 4-PIB- Phenol [g]	Menge POCl <sub>3</sub> [g]	Menge AlCl <sub>3</sub> [g]	Volumen Heptan [ml]	Aus- beute [g]	
5	1	200	590	460	2	500	835
	2	550	650	234	1	250	775
	3	2300	670	77	0,6	300	706
	4	14000	100	1,6	0,05	100**	92
	5	2200*	230	156	0,3	100	239

10

\* Polyisobutyl- $\alpha,\omega$ -bisphenol; hergestellt nach Kennedy, Polymer Bulletin 8, 563-570 (1982)

\*\* Anstelle von Heptan wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet.

## 15 2. Herstellung von Phosphorsäuremono(4-polyisobutylphenyl)estern

2.1 100 g des Produkts aus Beispiel 1.1, 100 ml Heptan und 10 ml Wasser wurden zwei Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wurden überschüssiges Wasser und gebildeter Chlorwasserstoff

20 am Rotationsverdampfer bei 50 °C und einem Enddruck von 5 mbar entfernt. Man erhielt 95 g des entsprechenden Phosphorsäuremono(4-polyisobutylphenyl)esters als helles, viskoses Öl.

25 <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): 7,34 (d, J = 7,7 Hz, 2 H), 7,08 (d, J = 7,7 Hz (ortho-Kopplung), 2 H), 1,83 (s, 1 H), 1,43 (s, 36 H), 1,11 (s, 113 H), 0,99 (s, 9 H), 0,82 (s, 6H).

30 2.2 413 g des Produkts aus Beispiel 1.2, Tabelle 1, Versuch Nr. 1 (M<sub>n</sub> PIB 200) wurden bei Raumtemperatur in einem Vierhalskolben in Heptan vorgelegt und mit einer Mischung aus 36 g Wasser und 150 ml THF innerhalb von 30 Minuten bei 20 bis 30 °C tropfenweise versetzt. Die Temperatur nahm dabei langsam zu. Anschließend erwärmt man das Reaktionsgemisch auf 60 °C und beließ es noch weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur, wo bei eine Gasbildung beobachtet wurde, die auf die Bildung von Chlorwasserstoff zurückzuführen war. Dabei wurde der Ansatz wieder klar. Schließlich entfernte man am Rotationsverdampfer zunächst bei 50 °C und 4 mbar und anschließend 30 Minuten bei 40 100 °C und 5 mbar Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile. Man erhielt 400 g des entsprechenden Phosphorsäuremono(4-polyisobutylphenyl)esters als helles Öl.

45 2.3 In analoger Weise wurden 1026 g des Phosphorsäuremono(4-polyisobutylphenyl)esterdichlorids aus Beispiel 1.2, Tabelle 1, Versuch Nr. 2 (M<sub>n</sub> PIB 550) in 750 ml Heptan vorgelegt und mit einer Mischung aus 48 g Wasser und 200 ml THF zum entspre-

chenden Phosphorsäuremonoester in einer Ausbeute von 570 g umgesetzt.

3. Umsetzung des Produkts aus Beispiel 1.1 mit Triethylenglycolmonomethylether

100 g des Produkts aus Beispiel 1.1 wurden in 100 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur vorgelegt und bei 20 bis 30 °C mit einer Lösung aus 16,4 g Triethylenglycolmonomethylether in 10 50 ml Dichlormethan tropfenweise versetzt. Man beließ das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei 30 °C, wobei man einen leichten Stickstoffstrom durch die Lösung durchleitete. Die zunächst trübe Lösung wurde klar. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 50 °C und 5 mbar abdestilliert. 15 Man erhielt 131,1 g des Phosphorsäurediesterchlorids von 4-Polyisobutylphenol und Triethylenglycolmonomethylether als helles viskoses Öl. Als Nebenprodukt erhielt man den Phosphorsäuretriester von 4-Polyisobutylphenol und Triethylenglycolmonomethylether.

20 <sup>1</sup>H-NMR (Diester; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz): 7,39 (d, J = 8,8 Hz, 2 H), 7,16 (d, J = 8,8 Hz (ortho-Kopplung) und J = 1,8 Hz (P-Kopplung), 2 H), 4,4 (m, 2 H), 3,6 (m, 6 H), 3,5 (m, 2 H), 3,3 (s, 3 H).

25 s = Singulett  
d = Dublett  
dd = Dublett von Doublets

30 4. Anwendungsbeispiele:

A) Hydrophobieren einer Metallocberfläche:

Eine 0,2%ige Lösung eines Phosphorsäuremono(4-polyisobutylphenyl)esters wurde durch Mischen von 898 Gewichtsteilen destilliertem Wasser, 100 Teilen Emulan® HE 50 (nichtionischer Emulgator BASF AG, Ludwigshafen) und 2 Teilen Polyisobutylphenoxyphosphorsäure aus Beispiel 2.3 hergestellt.

40 Ein Aluminiumblech wurde in diese Lösung für 17 h eingetaucht und mit viel Wasser abgespült. Zum Vergleich wurde ein Aluminiumblech 17 h in eine Lösung von 100 Teilen Emulan® HE 50 in 900 Gewichtsteilen destilliertem Wasser getaucht.

45 Wassertropfen auf der Blechoberfläche zeigten die folgenden Randwinkel:

40

erfindungsgemäß:	102°
Vergleich:	65°

## B) Korrosionsschutz:

5

Für die gemäß Beispiel A) erhaltenen Bleche wurden als elektrochemische Grundgrößen das Durchbruchspotential (in 0,6 Mol/l NaCl und ges. Ca(OH)<sub>2</sub>), der Korrosionsstrom und der Polarisationswiderstand bestimmt.

10

	Vergleich	erfindungsgemäß
Durchbruchspotential	-550 mV	-400 mV
Korrosionsstrom	2700 µA/cm <sup>2</sup>	1100 µA/cm <sup>2</sup>
Polarisationswiderstand	50 kΩ	140 kΩ

Die Werte belegen eine signifikante Verringerung der Korrosion beim erfindungsgemäß behandelten Blech.

20

## C) Emulgierende Wirkung

25

Eine 10%ige Lösung eines Phosphorsäuremono(4-polyisobutylphenyl)esters wurde durch Mischen von 90 Gewichtsteilen Kerosin und 10 Teilen Polyisobutylphenoxyphosphorsäure aus Beispiel 2.3 hergestellt. Aliquote Mengen dieser Lösung und einer Lösung von NaHCO<sub>3</sub> in Wasser (2 Gewichtsteile in 98 Teilen Wasser) wurden 10 Minuten mit einem Schnellrührer bei 24000 U/min unter Eiskühlung gerührt. Zum Vergleich wurde der Versuch ohne die Polyisobutylphenoxyphosphorsäure durchgeführt; es wurde die Stabilität der Emulsionen bewertet.

30

Erfindungsgemäß:nach 14 Tagen noch vollständige Emulgierung  
Vergleich: nach 1 Tag vollständige Entmischung

35

## D) Haftvermittler im Foliendruck:

40

Die Haftfestigkeit eines Polyisobutylphenoxyphosphorsäure enthaltenden Druckfarbensystems auf Polypropylenfolie im Vergleich zu einem Standardsystem (ohne Polyisobutylphenoxyphosphorsäure) wurde mit der Prüfmethode "Tesafestigkeit" bestimmt.

Herstellen der Druckpaste

45

Es wurde folgende Standardrezeptur eingesetzt(Gew. Teile):

**41**

70,0      Pigment Präparation (Fa. BASF Drucksysteme)  
8,0      Nitrocellulose (Fa. Wolf)  
1,0      Oleamid (Fa. Croda)  
0,5      Polyethylenwachse (Fa. BASF AG)  
5      2,0      Dibutylphthalat (Fa. Brenntag)  
10,5     Ethanol  
      5,0      Polyisobutylphenoxyphosphorsäure aus Beispiel 2.1  
              (nur erfindungsgemäße Druckpaste)

10      Die auf eine zum Drucken geeignete Viskosität verdünnte Farbe wurde auf Polypropylenfolie (MB400) gedruckt.

**Durchführung der Prüfung "Tesafestigkeit"**

15      Ein Tesabandstreifen (Klebeband mit 19 mm Breite (Artikel BDF 4104, Beiersdorf AG) wurde auf den Druckfarbenfilm aufgeklebt, gleichmäßig angedrückt und nach 10 Sekunden wieder abgerissen. Dieser Vorgang wurde auf derselben Stelle des Prüflings jeweils mit einem neuen Tesabandstreifen 4-mal wiederholt. Jeder Tesastreifen wurde nacheinander auf ein weißes Papier, bei weißen Farben auf Schwarzpapier aufgeklebt. Die Prüfung erfolgte sofort nach Applikation der Farbe.

25      Es erfolgte eine visuelle Prüfung der Oberfläche des Prüflings auf Beschädigung. Die Benotung erfolgte anhand einer Skala von 1 (sehr schlecht) bis 5 (sehr gut).

Erfindungsgemäß:      4  
Vergleich:              1

30

35

40

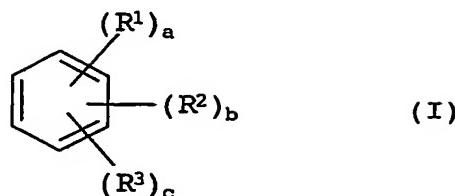
45

## Patentansprüche

## 1. Phosphorsäureester der Formel I

5

10



worin

15

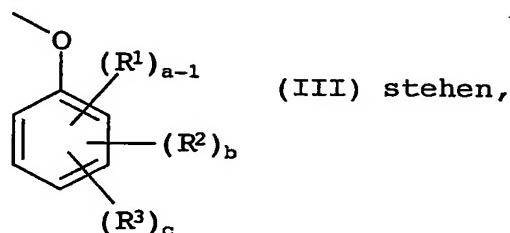
jedes R<sup>1</sup> unabhängig für eine Gruppe  $\text{---O---P}(\text{R}^4)\text{R}^5$  (II) steht,

20

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Halogen, OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup>,

25

NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> oder für eine Gruppe



30

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4000</sub>-Alkyl, das durch wenigstens eine Gruppierung, die ausgewählt ist unter O, S und NR<sup>8</sup>, unterbrochen ist, stehen, wobei R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden können, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> weiterhin für Aryl, Aralkyl oder Cycloalkyl stehen; und

35

R<sup>8</sup> wie R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> definiert ist;

40

R<sup>2</sup> für einen Polyisobutenrest steht;

jedes R<sup>3</sup> unabhängig für OH, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoxy oder Halogen steht;

45

a und b für eine Zahl von 1 bis 3 stehen und

c für eine Zahl von 0 bis 4 steht,

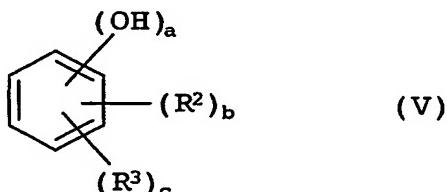
45

43

wobei die Summe aus a, b und c 2 bis 6 beträgt,  
und Salze davon.

- 5 2. Phosphorsäureester nach Anspruch 1, worin a für 1 steht.
3. Phosphorsäureester nach einem der Ansprüche 1 oder 2, worin b für 1 oder 2 steht.
- 10 4. Phosphorsäureester nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei c für 0 oder 1 steht.
5. Phosphorsäureester nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei R<sup>2</sup> für einen von einem reaktiven Polyisobuten abgeleiteten Rest steht.
- 15 6. Verfahren zur Herstellung eines Phosphorsäureesters gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem man
- 20 a) eine aromatische Hydroxyverbindung der Formel V

25



30

worin R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sowie a, b und c wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert sind, mit einem Phosphoroxidhalogenid umgesetzt und

- 35 b) das Reaktionsprodukt aus Schritt a) anschließend gegebenfalls mit Wasser, wenigstens einem Alkohol, wenigstens einem Thiol und/oder wenigstens einem Amin umgesetzt.
7. Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung, dadurch erhältlich, dass man
- 40 a) eine aromatische Hydroxyverbindung der Formel V, die wie in Anspruch 6 definiert ist, mit einem Phosphoroxidhalogenid umgesetzt und

45

- b) das Reaktionsprodukt aus Schritt a) anschließend gegebenfalls mit Wasser, wenigstens einem Alkohol, wenigstens einem Thiol und/oder wenigstens einem Amin umsetzt.
- 5 8. Verwendung von Phosphorsäureestern gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 5 oder einer Phosphorsäureesterhaltigen Zusammensetzung gemäß der Definition in Anspruch 7 zur Oberflächenmodifikation von organischem oder anorganischem Material, als Korrosionsinhibitor, Reibungsminderer, 10 Emulgator, Dispergator, Haftvermittler, Netzmittel, Netzinhbitor, Fluchtmittel oder Druckfarbenzusatz.
9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> stehen.
- 15 10. Kraft- und Schmierstoffadditiv enthaltend einen Phosphorsäureester gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eine Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung gemäß der Definition in Anspruch 7.
- 20 11. Kraft- und Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Kraftstoffs oder eines Schmierstoffs und einen Phosphorsäureester gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eine Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung gemäß der Definition in Anspruch 7 sowie gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Zusatzstoff.
- 25 12. Additivkonzentrat, enthaltend einen Phosphorsäureester gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eine Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung gemäß der Definition in Anspruch 7 und wenigstens ein Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Zusatzstoff.
- 30 35 13. Druckfarbe, enthaltend einen Phosphorsäureester gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eine Phosphorsäureester-haltige Zusammensetzung gemäß der Definition in Anspruch 7 und wenigstens ein Farbmittel.